



27.07.2004

REC'D 03 SEP 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:** 103 32 530.1

**Anmeldetag:** 17. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** Kerr-McGee Pigments GmbH,  
47829 Krefeld/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Reduktion des löslichen  
Chromatgehaltes in Zement sowie eine  
Zubereitung aus Zement und wasserlöslichen  
Metallsulfaten

**IPC:** C 04 B, C 01 G

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Letang

Kerr-McGee Pigments GmbH, D-47829 Krefeld

**Verfahren zur Reduktion des löslichen Chromatgehaltes in Zement sowie eine Zubereitung aus Zement und wasserlöslichen Metallsulfaten**

Die Erfindung betrifft eine Verwendung eines Reduktionsmittels zur Reduktion des löslichen Chromatgehaltes in Zement sowie eine Zubereitung aus Zement und wasserlöslichen Metallsulfaten.

Der Chromgehalt von Zementen liegt je nach verwendeter Rohstoffbasis üblicherweise zwischen 20 ppm und 100 ppm. Das im Zement enthaltene Chrom kann beim Mischen mit Wasser als Chrom(VI) in Lösung gehen und bei häufigem Kontakt die Haut sensibilisieren und eine Chromallergie, die sogenannte Maurerkrätze, auslösen. Zum Schutz gegen die Chromallergie kommt in Betracht, das Chrom(VI) zum Chrom(III) chemisch zu reduzieren und damit die Löslichkeit drastisch zu reduzieren. Als Reduktionsmittel wird in der Zementindustrie hauptsächlich Eisen(II)sulfat (als Heptahydrat oder als Monohydrat) eingesetzt, um einen Chrom(VI)-Gehalt von kleiner als 2 ppm zu erreichen (vgl. Locher, Friedrich Wilhelm: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2000).

Eine Übersicht findet sich bei W. Manns, C. Laskowski: Beton 2/1999, 78-85.

In EP 54314, 160746 und 160747 A1 wird die Zugabe von Eisensulfat zum gemahlten Zement beschrieben, wobei das Eisensulfat in trockener Form vor dem Zementlagersilo zugegeben wird. Gemäß EP 160 747 A1 ist das Eisensulfat beschichtet zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit.

Eisen(II)sulfat stammt ganz überwiegend aus dem Prozess der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren, wo es als Nebenprodukt anfällt. Dabei kann Eisen(II)sulfat durch Kristallisation aus der schwefelsauren, titan- und eisenhaltigen Lösung erhalten werden, die beim Aufschluss der titan- und eisenhaltigen Erze oder synthetischen Rohstoffe erhalten wird (Schwarzlösung). Hierbei wird ein Teil, jedoch nicht das gesamte Eisen aus der Lösung entfernt. Die Kristallisation des Eisen(II)sulfats erfolgt dabei durch Vakuumkühlung und gegebenenfalls zusätzliche Eindampfung.

Nach Abtrennung des Eisen(II)sulfats wird die verbleibende Lösung hydrolysiert. Das hierbei erhaltene Titanoxidhydrat wird durch Filtration von der dabei zurückbleibenden sogenannten Dünnsäure abgetrennt. Während das Titanoxidhydrat weiter zu Titandioxid verarbeitet wird, muss die Dünnsäure einer weiteren Verwertung zugänglich gemacht oder in geeigneter Form zu unschädlichen Verbindungen umgesetzt werden.

Auch aus der Dünnsäure kann Eisen(II)sulfat-Heptahydrat durch Kristallisation in ähnlicher Weise erhalten werden, wie oben für die Gewinnung von Eisen(II)sulfat-Heptahydrat aus der sogenannten Schwarzlösung beschrieben. In EP 132820 wird die Möglichkeit beschrieben, aus der Dünnsäure vor der Aufkonzentrierung Eisen(II)sulfat-Heptahydrat abzutrennen. Als Nachteil dabei wird jedoch angeführt, dass bei einer solchen Abtrennung von Eisen(II)sulfat-Heptahydrat die übrigen Metallsulfate in der Dünnsäure verbleiben und dass für das Grünsalz keine ausreichenden Verwendungsmöglichkeiten existieren.

EP132820 schlägt daher vor, die Dünnsäure einzudampfen, gegebenenfalls Metallsulfate abzutrennen und die restlichen Metallsulfate mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  und/oder  $\text{CaCO}_3$  zu Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen umzusetzen. Die so erhaltenen Feststoffe haben eine hellbraune Farbe, die von

der Oxidation von Eisen(II)-hydroxid zu Eisen(III)-hydroxid herrührt. Es wird u.a. die Verwendung dieses Feststoffgemisches bei der Kalzinierung von Zement als eisenhaltiger Zusatz beschrieben.

EP 160 747 A1 beschreibt, dass die chromatreduzierende Wirkung von Eisen(II)-sulfat während der Lagerung mit der Zeit abnimmt. Die Menge an zuzusetzendem Eisen(II)-sulfat muss folglich in Abhängigkeit der Lagerzeit bestimmt werden, um zu gewährleisten, dass das Chromat in der Zementzubereitung vollständig reduziert wird.

Von der dänischen Zementindustrie wird daher die Einhaltung des Grenzwertes von 2 ppm von löslichem Chrom nur für 2 Monate garantiert. (vgl. Bericht des Verein deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) Forschungsinstitut der Zementindustrie "Chromatarmer Zement für einen verbesserten Arbeitsschutz" vom 16.01.02). Der Arbeitskreis "Analytische Chemie" im VDZ nennt eine unproblematische Lagerzeit von 3 bis 6 Monaten. Die Langzeitstabilität ist dabei jedoch stark abhängig von den Lagerbedingungen des Zementes, z.B. Feuchtigkeit und Temperatur (vgl. Sachstandsbericht zur Bedeutung des Chromates in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen vom 05.01.99; Verein deutscher Zementwerke e.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel für Chromat bereitzustellen, dessen chromatreduzierende Wirkung sich nicht während einer bestimmten Lagerzeit signifikant vermindert, insbesondere nicht innerhalb des ersten Monats.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung einer Verwendung eines eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels zur Reduktion des löslichen Chromatgehaltes in Zement, wobei das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel eine mittlere Kristallitgröße von weniger als 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

Die Erfindung stellt auch eine Zubereitung aus Zement, wasserlöslichen Sulfaten und gegebenenfalls Wasser bereit, die 0,01 bis 5,0 Gew.% des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels bezogen auf Zement enthält, wobei das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel eine mittlere Kristallitgröße von weniger als 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

Das erfindungsgemäß zu verwendende eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel weist eine mittlere Kristallitgröße von weniger als 2  $\mu\text{m}$  auf, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die mittlere Kristallitgröße im Bereich von 0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$ .

Die mittlere Kristallitgröße wird wie folgt bestimmt: Die Proben werden unter Kapton-Folie (zum Ausschluss von Feuchtigkeit) an einem Philips PW 1800 Diffraktometer gemessen. Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgt mittels des Philips Fit-Programms aus dem 100% Reflex des gemessenen Spektrums.

Für das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel (Eisen(II)sulfat-Monohydrat) wurde aus dem Messbereich  $25^\circ$ - $28^\circ$  2theta der 100%-Reflex hkl 200 bei  $25,879^\circ$  2theta zur Kristallitgrößenbestimmung verwendet.

Für das dem Stand der Technik entsprechende Reduktionsmittel, Grünsalz der Firma KRONOS (Eisen(II)sulfat-Heptahydrat), wurde aus dem Messbereich  $17,5^\circ$ - $18,75^\circ$  2theta der 100%-Reflex hkl 111 bei  $18,088^\circ$  2theta zur Kristallitgrößenbestimmung verwendet.

Die Kristallitgröße ist dabei nicht identisch mit der Größe der Primärpartikel wie sie aus Elektronenmikroskopaufnahmen erkennbar ist. Jedoch zeigen sich auch in den Elektronenmikroskopaufnahmen deutliche Unterschiede: die mittlere Primärpartikelgröße für das erfindungsgemäße eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel beträgt ca. 5  $\mu\text{m}$ ; für das dem Stand der Technik entsprechende Reduktionsmittel

(Grünsalz der Firma KRONOS) beträgt die mittlere Primärpartikelgröße ca. 50  $\mu\text{m}$ .

Das erfindungsgemäß zu verwendende eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel enthält vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt 7 bis 13 Gew.% Titan, bezogen auf Eisen. Das erfindungsgemäß zu verwendende eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel enthält zudem vorzugsweise 1,5 bis 4,0 Gew.%, besonders bevorzugt 2,0 bis 3,5 Gew.% Mangan, bezogen auf Eisen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel wird vorzugsweise wie folgt hergestellt.

Das erfindungsgemäß zu verwendende eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel fällt vorzugsweise bei der Aufarbeitung von eisen(II)sulfathaltiger Gebrauchtschwefelsäure nach Aufkonzentrierung der Schwefelsäure auf 60-80% aus und wird von der Schwefelsäure abgetrennt. Der so erhaltene Filterkuchen kann dann als eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel zur Chromatreduktion für Zement verwendet werden.

Bevorzugt wird hierbei eine eisen(II)sulfathaltige Schwefelsäure verwendet, die bei der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren anfällt. Da die Löslichkeit der Metallsulfate in Schwefelsäure bei einer Schwefelsäurekonzentration von etwa 60% ein Minimum aufweist, ist es vorteilhaft, die Schwefelsäure auf eine Konzentration von mehr als 50% Schwefelsäure der Flüssigphase aufzukonzentrieren.

Bevorzugt wird bei der Aufarbeitung dieser eisen(II)sulfathaltigen Gebrauchtschwefelsäure aus der Titandioxidherstellung zunächst die Säure auf 45 bis 55% (Gehalt an Schwefelsäure in der Gesamtmasse; dies entspricht einer Schwefelsäurekonzentration der Flüssigphase von etwa 70%) aufkonzentriert, danach wird die durch

Auskristallisieren der hauptsächlich eisen(II)sulfathaltigen Metallsalze gebildete Slurry durch Abkühlung weiter gereift und schließlich der Feststoff von der Restsäure getrennt. Die Konzentrierung kann erfolgen kontinuierlich oder diskontinuierlich in Eindampfanlagen durch Verdampfung oder Verdunstung des Wassers unter Normaldruck oder Vakuum, bevorzugt werden kontinuierlich betriebene Zwangsumlaufverdampferanlagen unter Vakuum eingesetzt. Die Kristallisation kann erfolgen in Eindampfanlagen mit angeschlossener Salzreife (Abkühlung). Dabei können die vorhandenen Metallsulfate als Sulfate, Hydrogensulfate, Oxyulfate oder als komplexe Mischung hiervon auskristallisieren. Das Eisen kristallisiert dabei bevorzugt als Eisen(II)sulfat-Monohydrat. Die Kristallitgröße dieser eisen(II)sulfathaltigen Metallsulfate ist im Gegensatz zum herkömmlich erhaltenen Eisen(II)sulfat-Heptahydrat (Grünslaz) deutlich geringer (0,3 gegenüber von  $>3 \mu\text{m}$  in herkömmlichem Grünslaz) und die Gehalte an Metallen außer Eisen höher als in Grünslaz.

Die Abtrennung kann erfolgen durch Filtration (Kammerfilterpresse, Pressbandfilter, Drehfilter, Kerzen-Druckfilter) oder Zentrifugieren. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch Filtration, z.B. mittels Kerzen-Druckfiltern oder Kammerfilterpressen.

Es ist auch möglich, die nach Abtrennung der Schwefelsäure erhaltenen eisen(II)sulfathaltigen Metallsulfate durch Waschen von anhaftenden Verunreinigungen teilweise zu befreien. Bevorzugt erfolgt eine Wäsche mit Wasser oder Schwefelsäure, besonders bevorzugt mit Dünnsäure. Die auf diese Weise erhaltenen eisen(II)sulfathaltigen Metallsulfate können als eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel zur Chromatreduktion für Zement verwendet werden.

Besonders vorteilhaft bei diesem Verfahren ist, dass alle aus der 50-70%igen Schwefelsäure auskristallisierenden Metallsulfate einer Verwertung zugeführt werden. Darunter sind neben Eisensulfat auch andere Metallsulfate mit ebenfalls reduzierendem Charakter, z.B. Mangan(II)sulfat. Andere in dem erfindungsgemäß verwendeten eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel in geringen Mengen enthaltenen weiteren Metallsulfate zeigen keine nachteiligen Auswirkungen und werden in der Zementmatrix nach dem Aushärten dauerhaft eingebunden. So kann beispielsweise durch das erfindungsgemäße eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel trotz des zusätzlichen Einbringens von Chrom in den Zement der Gehalt an unerwünschtem löslichem Chrom wirksam und in ausreichendem Maße verringert werden.

Es können neben der Dünnsäure aus der Titandioxidherstellung, welche typischerweise einen Titangehalt von weniger als 1,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,8 Gew.-%, aufweist, aber auch andere eisen(II)sulfathaltige Gebrauchtschwefelsäuren verwendet werden, aus denen nach Aufkonzentrierung die erfindungsgemäßen eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel abgetrennt werden können. Beispielsweise eignen sich hierfür eisen(II)sulfathaltige Gebrauchtschwefelsäuren aus der Metallbeize.

Es ist ebenfalls möglich, Mischungen von eisen(II)sulfathaltigen Gebrauchtschwefelsäuren zu verwenden. Es ist schließlich auch möglich, eisen(III)sulfathaltige Gebrauchtschwefelsäuren zu verwenden, sofern diese zuvor mit metallischem Eisen oder anderen Reduktionsmitteln reduziert wurden.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels ist bei Zusatz zu der Zement-Wasser-Mischung bei der Verarbeitung von Zement vergleichbar mit derjenigen von herkömmlich verwendetem Grünsalz (siehe Beispiel 2). Es werden 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders

bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-% des erfindungsgemäßen eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels eingesetzt. Die Zugabe des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels kann dabei auch als Lösung oder Suspension erfolgen.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen verwendeten eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels kann je nach Zugabemenge nach kurzer Lagerzeit zwar eine im Vergleich zum Stand der Technik geringere Wirkung festgestellt werden (s. Beispiel 3: Zusatz von 0,3 Gew.-% bzw. 0,6 Gew.-%). Überraschenderweise zeigt das erfindungsgemäße eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel jedoch mit zunehmender Lagerungszeit nicht die allgemein bekannte immer weiter abnehmende Reduktionswirkung, sondern wieder eine zunehmende Reduktionswirkung. Im Vergleich zu den Reduktionsmitteln des Standes der Technik zeigt das erfindungsgemäß zu verwendende Reduktionsmittel somit keine signifikante Abnahme der Reduktionswirkung mit zunehmender Lagerzeit, insbesondere nicht nach einem Monat.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte ist ihre großtechnische kostengünstige Herstellung in konstanter Qualität und das einfache und energiesparende Verfahren zur Verwertung der Dünnsäure unter Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte als Reduktionsmittel für Chromat in Zement.

Auch Mischungen des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels mit anderen Reduktionsmitteln, beispielsweise mit konventionellem Grünsalz, können vorteilhaft sein.

Das erfindungsgemäße eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel kann entweder dem gemahlten Zement bei der Abfüllung in Silos oder Säcke zugemischt werden oder erst unmittelbar vor, während oder nach dem Anmachen des Zements mit Wasser zugegeben werden.

Die Erfindung stellt auch eine Zubereitung umfassend eine Mischung aus Zement und das erfindungsgemäß zu verwendende Reduktionsmittel bereit, wobei die Zubereitung 0,01 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels enthält.

Eine weitere erfindungsgemäße Zubereitung enthält Zement, Wasser und das eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels, wobei die Zubereitung bezogen auf Zement 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels enthält.

#### Beispiel 1:

Herstellung und Charakterisierung des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels

Die bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren anfallende Dünnsäure mit einem Gehalt an Schwefelsäure von 23,5% und Eisen von 3,8% wurde in einer dreistufigen Zwangsumlaufverdampferanlage mit abgestuft verstärktem Vakuum bis auf einen Schwefelsäuregehalt von 48% (entspricht einer Schwefelsäurekonzentration in der Flüssigphase von 70%) eingedampft. Während des Eindampfens kristallisiert ein Grossteil des Eisensulfates als Monohydrat aus. Im Anschluss an die Eindampfung wurde die erhaltene Slurry einer Reife unterzogen, bei der in einer Rührkaskade ihre Temperatur von ca. 90°C auf 60°C abgesenkt wurde. Danach wurde die Slurry in einer Kerzenfilteranlage unter Druck filtriert und der Filterkuchen mit Druckluft von anhaftender Schwefelsäure teilweise befreit. Man erhält einen krümeligen, trockenen gut handhabbaren Filterkuchen, der als eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel verwendet werden kann.

Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte röntgenographisch.

Die Kristallitgröße von herkömmlichem Grünsalz (KRONOS) beträgt  $>>3 \mu\text{m}$  (die Bestimmung der Kristallitgröße für Grünsalz ist mit dieser Technik nicht eindeutig zu ermitteln; sie liegt jedoch auf jeden Fall weit höher als  $3 \mu\text{m}$ ).

	eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel (ungewaschen) / %	eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel (gewaschen) / %
Fe(II)	15,05	15,50
Fe (gesamt)	15,5	15,75
Al	0,28	0,12
Ca	0,056	0,004
Cr	0,048	0,041
Mg	1,5	1,5
Mn	0,37	0,37
Na	0,22	0,06
Nb	$< 0,005$	$< 0,005$
Ti	1,4	1,4
V	0,13	0,11
freie $\text{H}_2\text{SO}_4$	24,75	25,34
Kristallitgröße	$0,33 \mu\text{m}$	---

#### Beispiel 2:

Zusatz des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels zu Zement beim Mischen mit Wasser

Die Mischen des Zements mit Wasser erfolgte nach der in TRGS 613 beschriebenen Methode zur Probenvorbereitung. Nach dem Mischen von Wasser und Zement wurde das eisen(II)-sulfathaltige Reduktionsmittel zugegeben und dann 15 Minuten gerührt.

Zur Bestimmung des löslichen Chroms wurde in Abweichung zu TRGS 613 die fünffache Menge (aber gleiches Verhältnis Zement - Wasser) eluiert und das gelöste Chrom mittels ICP-OES bestimmt.

Es zeigt sich, dass bei einer Zugabemenge des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels von 0,10 Gew.-%

oder mehr der Gehalt an löslichem Chrom unter der Nachweisgrenze liegt.

Zusatz Reduktionsmittel / Gew.-%	FeSO <sub>4</sub> / Gew.- % (berechnet)	Cr im Eluat / mg/l	Cr löslich / ppm
0	0	1,5	6
0,05	0,021	0,69	2,76
0,10	0,042	<0,1	<0,4
0,30	0,126	<0,1	<0,4
0,50	0,210	<0,1	<0,4
1,00	0,420	<0,1	<0,4

Zum Vergleich wurde der Versuch mit herkömmlichem Grünsalz (= Eisen(II)sulfat-Heptahydrat der Firma KRONOS) durchgeführt:

Zusatz Grünsalz / Gew.-%	FeSO <sub>4</sub> / Gew.- % (berechnet)	Cr im Eluat / mg/l	Cr löslich / ppm
0	0	1,5	6
0,05	0,022	0,19	0,76
0,10	0,043	0,1	0,4
0,30	0,130	<0,1	<0,4
0,50	0,217	<0,1	<0,4
1,00	0,434	<0,1	<0,4

Es zeigt sich, dass bei einer Zugabemenge an herkömmlichem Grünsalz von 0,10 Gew.-% oder mehr der Gehalt an löslichem Chrom an oder unter der Nachweisgrenze liegt.

### Beispiel 3:

Zusatz des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels zu Zement beim Mischen mit Wasser

Es wurden verschiedene Mengen (s. Tabelle) an eisen(II)sulfathaltigem Reduktionsmittel als Zusatz zu gemahlenem Zement gegeben und 1 Stunde im Taumelmischer gemischt. Anschließend wurden die mit dem eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel versetzten

Zementproben über unterschiedlich lange Zeiträume bei Raumtemperatur in luftdicht verschlossenen Gefäßen gelagert. Der Test auf reduzierende Wirkung erfolgte nach TRGS 613 durch Mischen des Zements mit Wasser. Jedoch wurde in Abweichung zu TRGS 613 die fünffache Menge (aber gleiches Verhältnis Zement - Wasser) eluiert und das gelöste Chrom mittels ICP-OES bestimmt.

Reduktionsmittel	Menge / Gew.-%	FeSO <sub>4</sub> / Gew.-% (berechnet)	Cr im Eluat / mg/l			
			1 Tag Lager- zeit	1 Woche Lager- zeit	2 Wochen Lager- zeit	4 Wochen Lager- zeit
Kein Zusatz	0	0	1,5"	1,5"	1,5"	1,5"
eisen(II)sulfat- haltiges Reduktionsmittel	0,30	0,126	0,64	1,64	0,66	0,62
eisen(II)sulfat- haltiges Reduktionsmittel	0,60	0,252	0,28	0,23	0,2	<0,1
eisen(II)sulfat- haltiges Reduktionsmittel	0,90	0,378	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
eisen(II)sulfat- haltiges Reduktionsmittel	1,50	0,630	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zum Vergleich: Grünsalz (KRONOS)	0,30	0,130	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

" Wert ist nicht zeitabhängig

Der Grenzwert von 0,5 mg/l Chrom im Eluat wird bei Zusatz von 0,30 Gew.-% an herkömmlichem Grünsalz (KRONOS) sowie bei Zusatz von 0,60 Gew.-% oder mehr des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels unterschritten.

Daneben zeigt sich, dass bei Zusatz von 0,60 Gew.-% des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels nach einer Lagerungsdauer von 4 Wochen der Gehalt an löslichem Chrom unter der Nachweisgrenze liegt, obwohl zwischenzeitlich höhere Gehalte ermittelt wurden.

## Patentansprüche:

1. Verwendung eines eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels zur Reduktion des löslichen Chromatgehaltes in Zement, wobei das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel eine mittlere Kristallitgröße von weniger als 2  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 0,1 und 1,0  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 0,5  $\mu\text{m}$ , aufweist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel einen Titangehalt von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Eisen, aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel einen Mangangehalt von 1,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Eisen, aufweist.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel erhältlich ist durch Kristallisation von eisen(II)sulfathaltigen Salzen aus eisen(II)sulfathaltiger Schwefelsäure und anschließende Abtrennung der eisen(II)sulfathaltigen Salze.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäure vor der Abtrennung der eisen(II)sulfathaltigen Salze auf eine Konzentration von 60 bis 80 % aufkonzentriert wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die eisen(II)sulfathaltige Schwefelsäure, aus der das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel gewonnen wird, einen Gehalt an Titan von weniger als 1,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,8 Gew.-%, aufweist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die eisen(II)sulfathaltige Schwefelsäure eine Gebrauchtschwefelsäure ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eisen(II)sulfathaltige Schwefelsäure eine Gebrauchtschwefelsäure aus der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eisen(II)sulfathaltige Schwefelsäure eine Gebrauchtschwefelsäure aus einem Metallbeizprozess ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäure vor der Abtrennung des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels auf eine Schwefelsäurekonzentration von mehr als 50% aufkonzentriert wird, so dass nach Abtrennen des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von mehr als 50% erhalten wird.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäure vor der Abtrennung des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels auf eine Konzentration von 60 bis 80% aufkonzentriert wird, so dass nach Abtrennen des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 60 - 80% erhalten wird.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Schwefelsäure vom eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel durch Filtration oder Zentrifugation erfolgt.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Abtrennung der

Schwefelsäure vom eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel durch Filtration oder Zentrifugation noch anhaftende Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser weiter vermindert wird.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Abtrennung der Schwefelsäure vom eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittel durch Filtration oder Zentrifugation noch anhaftende Schwefelsäure durch Waschen mit Dünnsäure oder einer anderen Schwefelsäure weiter vermindert wird.

15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels dem Zement zugegeben wird.

16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel dem pulverförmigen Zement nach dem Mahlen und vor oder beim Abfüllen in Verpackungen oder Schüttgutbehälter oder Transportbehälter zugegeben wird.

17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktionswirkung des eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels nach dem Mischen mit dem pulverförmigen Zement zumindest zeitweise mit zunehmender Lagerzeit zunimmt.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel dem Zement erst bei der Verwendung zugesetzt wird, indem das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel dem Zement während des Mischens mit Wasser oder unmittelbar davor oder unmittelbar danach zugemischt wird.

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel in Form einer Suspension oder Lösung zugemischt wird.

20. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eisen(II)sulfathaltige Reduktionsmittel, welches aus der bei der Titandioxidproduktion nach dem Sulfatverfahren anfallenden eisensulfathaltigen Dünnsäure erhalten wird, zusammen oder in Mischung mit Grünsalz, welches an anderer Stelle gewonnen wurde, verwendet wird.

21. Zubereitung aus Zement und wasserlöslichen Metallsulfaten, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 definierten eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels enthält.

22. Zubereitung aus Zement, Wasser und wasserlöslichen Metallsulfaten, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung bezogen auf Zement 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 definierten eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels enthält.

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Verwendung eines Reduktionsmittels zur Reduktion des löslichen Chromatgehaltes in Zement sowie eine Zubereitung enthaltend Zement und wasserlösliche Metallsulfate. Als Reduktionsmittel wird ein eisen(II)sulfathaltiges Reduktionsmittel mit einer mittleren Kristallitgröße von weniger als 2  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Zubereitung enthält 0,01 bis 5,0 Gew.-% eines entsprechenden eisen(II)sulfathaltigen Reduktionsmittels.